

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-090179
(43)Date of publication of application : 04.04.1995

(51)Int.Cl. C08L 79/00
C08J 5/00
C08L 79/08

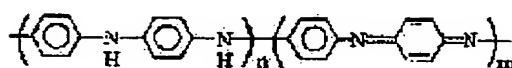
(21)Application number : 05-256316 (71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD
(22)Date of filing : 21.09.1993 (72)Inventor : OKA OSAMU

(54) COMPOSITE MOLDING AND ITS PRODUCTION

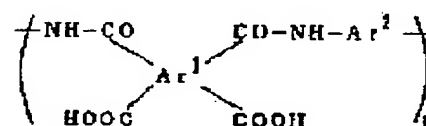
(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyaniline/polyimide composite molding excellent in heat resistance, strengths, etc., by heat-treating a molding of a polyaniline/ polyamic acid complex salt type precursor comprising a specified polyaniline and a specified polyamic acid.

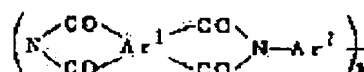
CONSTITUTION: A molding of a polyaniline/polyamic acid complex salt-type precursor comprising a polyaniline comprising structural units of formula I (wherein m and n are each 0 or greater; $m/(n+m)=0-1$; and $m+n=10-5000$) and having a number-average molecular weight of 2000-500000 and a polyamic acid represented by formula II (wherein Ar¹ is a tetravalent aromatic-ring- containing group; Ar² is a bivalent aromatic-ring-containing group; and k is 5-500) and having a number-average molecular weight of 1000-50000 is heat- treated to obtain a polyaniline/polyimide composite molding comprising a polyaniline of formula I and a polyimide of formula III. When doped with an acceptor dopant, this molding can show a dielectric constant as high as about 10⁻³ to 10⁵/cm.



I



II



III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.12.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2949554

[Date of registration] 09.07.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-90179

(43)公開日 平成7年(1995)4月4日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 79/00	L Q Z			
C 0 8 J 5/00				
C 0 8 L 79/08	L R C			

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-256316

(22)出願日 平成5年(1993)9月21日

(71)出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋1丁目5番15号

(72)発明者 岡 修

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社

巴川製紙所技術研究所内

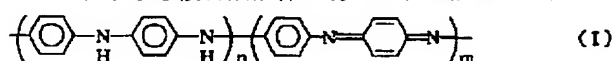
(74)代理人 弁理士 渡部 剛

(54)【発明の名称】 複合成形体およびその製造方法

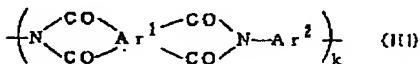
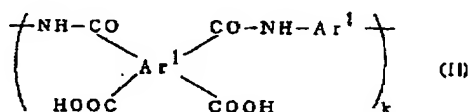
(57)【要約】 (修正有)

【目的】 耐熱性、耐溶剤性に優れ、ドーピング後も十分な機械的強度を有するポリアニリン・ポリイミド複合成形体およびその製造方法を提供する。

【構成】 下記一般式 (I) で示される構造単位よりなるポリアニリンと下記一般式 (II) で示されるポリイミドとよりなる複合成形体であって、一般式 (I)



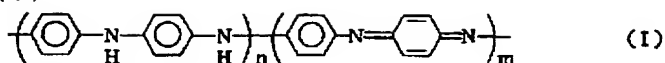
(式中、 m および n は0以上の整数であって、 $m/(n+m)=0\sim 1$ 、 $m+n=10\sim 5000$ である。)で示される構造単位よりなる数平均分子量2000~50000のポリアニリンと、下記一般式 (II) で示される数平均分子量1000~500000のポリイミド酸とを混合し、得られたポリアニリン・ポリイミド酸錯塩型前駆体を成形した後、成形物を加熱してポリイミド構造を形成することによって作製される。



(式中 Ar^1 は芳香環を有する4価の基を表わし、 Ar^2 は芳香環を有する2価の基を表わし、 k は5~500の整数を意味する。)

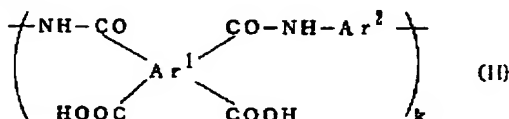
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (I)



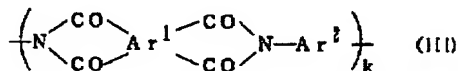
(式中、 m および n は0以上の整数であって、 $m/(n+m) = 0 \sim 1$ 、 $m+n = 10 \sim 5000$ である。)で示される構造単位よりなる数平均分子量2000~50000のポリアニリンと、下記一般式 (II)

【化 2】



(式中 Ar^1 は芳香環を有する4価の基を表わし、 Ar^2 は芳香環を有する2価の基を表わし、 k は5~500の整数を意味する。)で示される数平均分子量1000~500000のポリアミド酸とからなるポリアニリン・ポリアミド酸錯塩型前駆体の成形物を加熱することによって形成された上記一般式 (I) で示されるポリアニリンと、下記一般式 (III)

【化 3】



(式中 Ar^1 、 Ar^2 および k は、上記と同意義を有する。)で示されるポリイミドとよりなることを特徴とするポリアニリン・ポリイミド複合成形体。

【請求項 2】 ポリアニリン・ポリアミド酸錯塩型前駆体の成形物において、ポリアニリンの窒素原子に対して、ポリアミド酸のカルボキシル基が25~300モル%である請求項 1 記載のポリアニリン・ポリイミド複合成形体。

【請求項 3】 上記一般式 (I) で示される構造単位よりなる数平均分子量2000~500000のポリアニリンと、上記一般式 (II) で示される数平均分子量1000~500000のポリアミド酸とを混合し、得られたポリアニリン・ポリアミド酸錯塩型前駆体を、所望の形状に成形した後、加熱することによってポリイミド構造を形成させることを特徴とする上記一般式 (I) で示されるポリアニリンと、上記一般式 (III) で示されるポリイミドとよりなるポリアニリン・ポリイミド複合成形体の製造方法。

【請求項 4】 上記一般式 (I) で示される構造単位よりなるポリアニリンの窒素原子に対して、上記一般式

(II) で示されるポリアミド酸のカルボキシル基が25~300モル%になるように混合することを特徴とする請求項 3 のポリアニリン・ポリイミド複合成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐熱性、耐溶剤性に優

【化 1】

れ、ドーピング後も十分な機械的強度を有するポリアニリン・ポリイミド複合成形体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、ポリアニリンは、新しい電子材料、導電材料として、例えば、電池の電極材料、帯電防止剤、電磁波遮断材料、光電子変換素子、光メモリー、各種センサー等の機能素子、表示素子、各種ハイブリッド材料、透明導電体、各種末端基など、広い分野への応用が検討されている。しかしながら、一般にポリアニリンは、 π 共役系が高度に発達しているため、高分子主鎖が剛直で分子鎖間の相互作用が強く、また分子鎖間に強固な水素結合が数多く存在するため、殆どの有機溶剤に不溶であり、また加熱によっても溶融しないので、成形性に乏しくフィルム化等の加工ができないという大きな欠点を有している。そのために、例えば、高分子材料の繊維、多孔質体等の所望の形状の基材にモノマーを含浸させ、このモノマーを適当な重合触媒との接触により、または電解酸化により重合させて導電性複合材料としたり、或いはまた、熱可塑性重合体粉末の存在下で、モノマーを重合させて同様の複合材料を得ている。これに対し、重合触媒と反応温度の工夫により N -メチル-2-ピロリドンの中に可溶性ポリアニリンを合成することも提案されている (M. Abe et al. ; J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1989, 1736)。しかしながら、このポリアニリンも、その他の汎用有機溶剤には殆ど溶けず、適応範囲が限られている。また、この可溶性ポリアニリンを N -メチル-2-ピロリドン中でゲル化し、これを成形すると非常に強靱なフィルムが得られるが、ドーブにより脆くなることが知られている (O. Oka et al. Synth. Met. 55-57 (1993) 999~1004)。さらに、有機スルホン酸を利用して汎用溶剤に可溶化したポリアニリンは、汎用ポリマーとブレンドすることが可能なことも報告されているが (A. J. Heeger et al. ; Synth. Met. 48 (1992) 91~97)、ポリアニリンが有する耐熱性、強靱さ、耐溶剤性等の性質は、ブレンドした汎用ポリマー (すなわち、マトリックスのポリマー) に支配されてしまい、満足できるものではなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来の技術における上記のような実情に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、耐熱性、耐溶剤性に優れ、ドーピング後も充分な機械的強度を有するポリアニリン・ポリイミド複合成形体およびその製造方法を提供

物、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、オキシジフタル酸無水物、メチレンビス（フタル酸無水物）等の芳香環を有するものが使用される。これらのテトラカルボン酸二無水物は、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、フッ素、塩素、臭素、よう素等のハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0010】一方、ジアミンとしては、フェニレンジアミン、ジアミノビフェニル、オキシジアニリン、メチレンビス（アニリン）、ビス（アミノフェノキシ）ベンゼン、ビス（アミノフェノキシ）ビフェニル、ビス〔（アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン等の芳香環を有するものが使用される。これらのジアミンは、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、フッ素、塩素、臭素、よう素等のハロゲン原子で置換されていてもよい。本発明においては、上記のようにして得られるポリアミド酸としては、数平均分子量1000~500000、好ましくは2000~250000の範囲のものが使用される。

【0011】本発明において、ポリアニリン・ポリアミド酸錯塩型前駆体は、上記のようにして得られる一般式（II）で示されるポリアミド酸のNMPまたはDMAc溶液に、上記一般式（I）で示される構造単位よりなる可溶型ポリアニリンを同じ溶媒に溶解して加え、室温で攪拌し、アミンとカルボン酸の錯塩を形成することによって形成することができる。この錯塩の形成は、両者を混合攪拌するのみで進行する。錯塩の形成に伴い、溶液の色は濃い青色から濃い緑色に変化し、錯化の進行が目視により確認することができる。錯塩の形成が十分に行われないと、不均一な複合体が形成されることになり、可撓性や強靱性に欠点を生じて、本発明の目的を充足することができなくなる。

【0012】本発明においては、ポリアニリンとポリアミド酸との混合比率が、最終的に得られる複合成形体中のポリアニリンとポリイミドとの混合割合になる。したがって、基本的には、最終的に得られる複合成形体における混合比で両者を混合すればよいが、塑性変形可能、すなわち加工可能なポリアニリン・ポリアミド酸錯塩型前駆体を得るためには、上記ポリアニリンの窒素原子に対して、上記ポリアミド酸のカルボキシル基が25~300モル%になるように混合するのが好ましい。一方、バルクの性質から、上記ポリアニリンと上記ポリアミド酸の重量比は、1:0.1~1:10の範囲にあることが好ましい。

【0013】上記のように混合して得られた錯塩溶液から、低温で溶媒を除去することによって、塑性変形可能なポリアニリン・ポリアミド酸錯塩型前駆体を得ることができる。溶媒を除去する際の温度は、200℃以下、特に150℃以下が好ましい。温度が200℃より高く

なると、ポリアニリンと錯塩を形成しているポリアミド酸のイミド化が進行してしまい、塑性変形可能なポリアニリン・ポリアミド酸錯塩型前駆体を得ることができなくなる。溶媒除去を低温で行う方法として、例えば、減圧下での乾燥や、乾燥した空気や窒素ガス等の不活性ガスを送風することによって、100℃前後の低温で溶剤を揮発させる方法を採用することもできる。

【0014】上記のようにして得られたポリアニリン・ポリアミド酸錯塩型前駆体は、常温で塑性変形可能であるので、それをシート状に圧延したり、ファイバー状に紡糸したり、型に嵌め込んだして、所望の形状に成形加工する。所望の形状に成形加工して得られたポリアニリン・ポリアミド酸錯塩型前駆体の成形物は、次いで、加熱することによってポリアミド酸を閉環させる。加熱は、真空中、或いはアルゴンや窒素等の不活性基体中で、200℃以上の温度で1時間ないし10時間行えばよく、それによって錯塩中のポリアミド酸部分が閉環反応を起こして、ポリイミド構造が形成され、上記一般式（I）で示される構造単位よりなるポリアニリンと、上記一般式（III）で示されるポリイミドとよりなるポリアニリン・ポリイミド複合成形体得られる。

【0015】以上の方法によって得られた本発明のポリアニリン・ポリイミド複合成形体は、窒素中であれば400℃或いはそれ以上の温度でも、殆ど重量減少が認められない。また、フィルム状の場合の強度も、対応するポリイミドのフィルムの場合に比較して、殆ど変わらないという優れた物性を有している。

【0016】さらに、本発明のポリアニリン・ポリイミド複合成形体は、アクセプター性ドーパントによってドーピングすることにより、 $10^{-3} \sim 10 \text{ S/cm}$ 程度の高い導電率を示すものとなる。使用できるドーパントは、特に制限されるものではなく、ポリアニリン系導電性高分子のドーピングに際して、ドーパントとして使用されるものであれば、如何なるものでも使用することができる。具体例をあげると、ヨウ素、臭素、塩素、三塩化ヨウ素等のハロゲン化合物、硫酸、塩酸、硝酸、過塩素酸、ホウフッ化水素酸等のプロトン酸、前記プロトン酸の各種塩、三塩化アルミニウム、三塩化鉄、塩化モリブデン、塩化アンチモン、五フッ化ヒ素等のルイス酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、樟脳スルホン酸等の有機酸、ポリエチレンスルホン酸、ポリエチレンカルボン酸、ポリアクリル酸、ポリスチレンスルホン酸等の高分子酸等、各種の化合物をあげることができる。これらの化合物をドーピングさせる方法については、特に制限はなく、公知のあらゆる方法が採用可能である。一般には、上記ポリアニリン・ポリイミド複合成形体をドーパント化合物と接触させればよく、気相或いは液相中で処理することができる。また、上記プロトン酸やその塩の溶液中で、電気化学的にドーピングする方法を用いること

もできる。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例によって説明する。

実施例 1

アニリン 4.1 g、濃塩酸 21.9 g を水に溶かして 100 ml とし、 -5°C に冷却した。濃塩酸 21.9 g、過硫酸アンモニウム 6.28 g を水に溶かして 100 ml とし、この溶液もまた -10°C に冷却し、先のアニリン溶液中にゆっくりと滴下し、 -10°C で 6 時間撹拌を続けた。生成した固形物を濾過し、水で十分に洗浄した後、さらに 1 規定のアンモニア水で 10 時間、脱ドーブ処理を行った。これを十分に乾燥して、数平均分子量は 12000 (GPC、NMP 中で測定、ポリスチレン換算の数平均分子量) のポリアニリンを得た。これを以下に記載する複合成形体の製造原料として用いた。次に、精製した N, N-ジメチルアセトアミド (DMAc) 160 g にビス (4-アミノフェニル) エーテル 0.05 モルを溶解し、 0°C に冷却し、激しく撹拌しながら、等モルの無水ピロメリット酸をゆっくり加えた。さらに DMAc 30 g を加え、1 時間室温で撹拌を続けて、粘稠なポリアミド酸の DMAc 溶液を得た。このポリアミド酸の数平均分子量は GPC により 10000 (重合度 $k \approx 2.5$) であった。このポリアミド酸の DMAc 溶液 10 g に、先に合成したポリアニリンの DMAc 2.5 重量% 溶液 17 g を加え、よく撹拌した (ポリアニリンの窒素原子に対し、ポリアミド酸のカルボキシル基は 100 モル%)。混合当初のポリアニリンの溶液の色は、濃い青色であったが、撹拌を続けることにより濃緑色へと変化し、ポリアニリンとポリアミド酸との錯塩が形成されたことが確認された。2 時間撹拌した後、得られた溶液をガラス基板上に流延し、窒素気流下で 100°C において 4 時間乾燥し、塑性変形可能なポリアニリン・ポリアミド酸錯塩前駆体フィルムを得た。このフィルムは、様々に変形することができるが、導電率や機械的強度の測定のために 2 倍に延伸し、フィルムの形状のまま固定し、真空下で 250°C において 2 時間加熱処理を行って、閉環反応を起こさせ、目的とするポリアニリン・ポリイミド複合体フィルムを得た。加熱処理前後の赤外吸収スペクトルを測定したところ、加熱処理前に存在していたアミド由来の 1650 cm^{-1} 付近の吸収が消失し、新たに 1720 および 1780 cm^{-1} 付近にイミドに由来する吸収帯が現われたことが確認された。上記のようにして得られた複合体フィルムに導電性を付与するために、2 規定の塩酸水溶液に 2 時間浸漬し、表面を軽く蒸留水で洗浄した後、乾燥した。その導電率を測定した。結果を後記表 1 に示す。

【0018】実施例 2

実施例 1 において、ポリアミド酸の原料として使用したジアミン成分を、メチレンビスアニジジンに代えて数平均分子量は 9000 ($k \approx 2.0$) のポリアミド酸を作

成し、ポリアニリンの窒素に対し、ポリアミド酸のカルボキシル基が 93 モル% になるように混合する以外は、実施例 1 と全く同様の操作でポリアニリン・ポリイミド複合体フィルムを得た。この複合体フィルムについて、実施例 1 と同様にドーブ処理を行った。

実施例 3

実施例 1 において、ポリアミド酸の原料として使用したジアミン成分を、ビス [(アミノフェノキシ) フェニル] プロパンに代えて数平均分子量は 12000 ($k \approx 2.0$) のポリアミド酸を作成し、ポリアニリンの窒素に対し、ポリアミド酸のカルボキシル基が 97 モル% になるように混合する以外は、実施例 1 と全く同様の操作でポリアニリン・ポリイミド複合体フィルムを得た。この複合体フィルムについて、実施例 1 と同様にドーブ処理を行った。

実施例 4

実施例 1 において、ポリアミド酸の原料として使用したジアミン成分を、m-フェニレンジアミンに代えて数平均分子量は 15000 ($k \approx 4.9$) のポリアミド酸を作成し、ポリアニリンの窒素に対し、ポリアミド酸のカルボキシル基が 105 モル% になるように混合する以外は、実施例 1 と全く同様の操作でポリアニリン・ポリイミド複合体フィルムを得た。この複合体フィルムについて、実施例 1 と同様にドーブ処理を行った。

【0019】実施例 5

実施例 1 において、ポリアミド酸の原料として使用したテトラカルボン酸二無水物成分をベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物に代えて、数平均分子量は 9000 ($k \approx 1.9$) のポリアミド酸を作成し、ポリアニリンの窒素に対し、ポリアミド酸のカルボキシル基が 93 モル% になるように混合する以外は、実施例 1 と全く同様の操作でポリアニリン・ポリイミド複合体フィルムを得た。この複合体フィルムについて、実施例 1 と同様にドーブ処理を行った。

実施例 6

実施例 1 において、ポリアミド酸の原料として使用したテトラカルボン酸二無水物成分をメチレンビス (フタル酸無水物) に代えて、数平均分子量は 10900 ($k \approx 2.2$) のポリアミド酸を作成し、ポリアニリンの窒素に対し、ポリアミド酸のカルボキシル基が 100 モル% になるように混合する以外は、実施例 1 と全く同様の操作でポリアニリン・ポリイミド複合体フィルムを得た。この複合体フィルムについて、実施例 1 と同様にドーブ処理を行った。

【0020】上記実施例 1~6 に記載のポリアニリン・ポリイミド複合体フィルムと、ポリアニリンから得られたフィルムとについて、それらの特性を調査した。その結果を下記表 1 に示す。

【表 1】

	弾性率 (GPa)	引張強度 (MPa)	分解開始温度 (℃)	導電率 (S cm ⁻¹)
ポリアニリン	1.3/1.5	52/39	400/250	<10 ⁻¹⁰ /25
実施例 1	100/110	540/520	350/350	<10 ⁻¹⁰ /1.5
実施例 2	110/115	450/400	300/270	<10 ⁻¹⁰ /2.5
実施例 3	105/110	450/410	320/290	<10 ⁻¹⁰ /0.5
実施例 4	250/260	600/600	400/390	<10 ⁻¹⁰ /0.2
実施例 5	120/150	430/390	350/300	<10 ⁻¹⁰ /0.1
実施例 6	100/105	450/400	350/350	<10 ⁻¹⁰ /0.1

注) ドープ前/ドープ後

表 1 の結果から明らかなように、各実施例のポリアニリン・ポリイミド複合体フィルムは、ポリアニリン単独のものよりも優れた機械的特性を有し、ドープ処理によっても強度の低下が殆どないことが分った。

【0021】

【発明の効果】本発明のポリアニリン・ポリイミド複合

成形体は、耐熱性、機械的強度に優れ、ドープ処理により高い導電率を示し、電子材料、導電材料として種々の用途に使用することができる。また、本発明の方法により、従来成形体の作成が困難であったポリアニリン・ポリイミド複合体について、所望の形状の成形体を容易に作成することができる。